

IAP20 Rec'd PCT/PTO 15 DEC 2005

## 明 細 書

## ビニルエーテル硬化性組成物

## 技術分野

- [0001] 本発明は、多価ビニルエーテル化合物及び多価フェノール化合物からなるビニルエーテル硬化性組成物に関する。詳細には、多価ビニルエーテル化合物及び多価フェノールを加熱硬化させることにより誘電率の低い硬化物を形成することができるビニルエーテル硬化性組成物に関し、該ビニルエーテル硬化性組成物は、積層板、特にビルドアップ用途の積層板に用いられるプリプレグの形成に好ましく用いられる。

## 背景技術

- [0002] エポキシ樹脂等の硬化性樹脂を含有し熱や光で硬化する組成物は、積層板、塗料、接着剤、光造形等の材料として広く用いられている。硬化性樹脂としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに代表される芳香族エポキシ化合物；2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパンや3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボニルオキシメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテルや(メタ)アクリル酸グリシジルエステル等の脂肪族エポキシ化合物等の多くのエポキシ化合物と、多価アミン化合物、多価フェノール化合物、酸無水物等の硬化剤とから得られるエポキシ樹脂が知られている。
- [0003] 硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂の他に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を用いた光硬化樹脂等も知られている。
- [0004] これらの硬化性樹脂から硬化物を得る際には、ガラス転移温度、吸水率、誘電率、耐衝撃強度、引張り強度、引張り伸び率、接着強度等の特性や、硬化時の硬化速度や硬化条件を制御する必要がある、そのためには、化合物の構造及び組成を適宜選択することが必要である。特に、積層回路に用いられる硬化物には、高いガラス転移温度、優れた誘電特性、及び低い吸水率が必要である。
- [0005] 積層板用途には、性能バランスからエポキシ樹脂が広く用いられており、エポキシ化合物の構造による特性の制御が、例えば下記特許文献1及び2に記載されている

BEST AVAILABLE COPY

。下記特許文献1及び2には、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパンが  
高いガラス転移温度を示すことが記載されており、この化合物を光造形や積層板用  
途に用いることが提案されている。

[0006] 特許文献1:特開平5-105896号公報

特許文献2:特開平11-255863号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、エポキシ化合物及びその硬化剤を主体とした硬化物で全ての性能を満足  
することは困難であり、特に誘電率が低い硬化物を形成することができる硬化性組成  
物を提供することが、微細化技術の進歩が著しい積層板用途において望まれている

。

[0008] 従って、本発明の目的は、特に誘電率が低い硬化物を形成することができる硬化  
性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

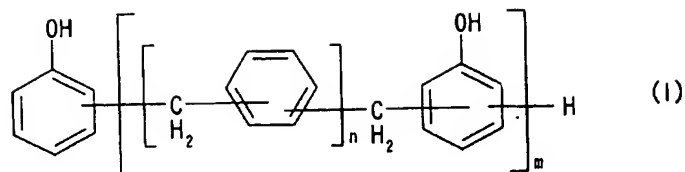
[0009] 本発明(請求項1に係る発明)は、多価ビニルエーテル化合物及び多価フェノール  
化合物からなるビニルエーテル硬化性組成物を提供することにより、上記目的を達  
成したものである。

[0010] また、請求項2に係る発明は、上記多価ビニルエーテル化合物100重量部及び上  
記多価フェノール化合物30-200重量部に対し、充填材10-3000重量部及び難  
燃剤10-200重量部を配合してなる請求項1記載のビニルエーテル硬化性組成物  
を提供するものである。

[0011] また、請求項3に係る発明は、上記多価ビニルエーテル化合物が、4価以上の多価  
ビニルエーテル化合物である請求項1または2記載のビニルエーテル硬化性組成物  
を提供するものである。

[0012] また、請求項4に係る発明は、上記多価フェノール化合物が、下記一般式(I)で表  
されるフェノール樹脂である請求項1-3のいずれかに記載のビニルエーテル硬化  
性組成物を提供するものである。

[0013] [化1]



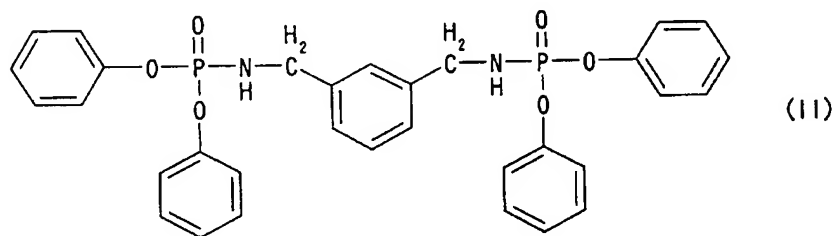
(式中、nは0または1を、mは1～10000の数を表す。)

[0014] また、請求項5に係る発明は、上記多価ビニルエーテル化合物の配合量と上記多価フェノール化合物の配合量との合計100重量部に対し、上記充填材としてシリカ10～1000重量部を配合してなる請求項1～4のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物を提供するものである。

[0015] また、請求項6に係る発明は、上記多価ビニルエーテル化合物の配合量と上記多価フェノール化合物の配合量との合計100重量部に対し、上記難燃剤としてリン系難燃剤10～50重量部を配合してなる請求項1～5のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物を提供するものである。

[0016] また、請求項7に係る発明は、上記リン系難燃剤が、下記一般式(II)で表される化合物である請求項6記載のビニルエーテル硬化性組成物を提供するものである。

[0017] [化2]



[0018] また、請求項8に係る発明は、多価エポキシ化合物を配合してなる請求項1～7のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物を提供するものである。

[0019] また、請求項9に係る発明は、請求項1～8のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物を用いて形成されたプリプレグを提供するものである。

### 発明の効果

[0020] 多価ビニルエーテル化合物及び多価フェノール化合物からなる本発明のビニルエ

ーテル硬化性組成物によれば、比誘電率の小さい硬化物を提供することができるので、積層回路の微細化が可能になる。

発明を実施するための最良の形態

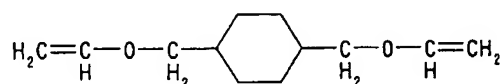
[0021] 以下、本発明を詳細に説明する(以下、本発明という場合、請求項1〜8に係る発明のうちの1以上を意味する)。

[0022] 本発明のビニルエーテル硬化性組成物に用いられる上記多価ビニルエーテル化合物としては、特に制限されるものではないが、例えば、多価アルコールまたは多価フェノールのビニルエーテル誘導体が挙げられる。該多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールや、2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル)プロパン等の多価フェノールのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、該多価フェノールとしては、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン、1, 1, 3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンや、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール樹脂が挙げられる。上記多価ビニルエーテル化合物が4価以上の多価ビニルエーテル化合物であると、ガラス転移温度が高い硬化物が得られるので好ましい。

[0023] 上記多価ビニルエーテル化合物の具体例としては、下記化合物No. 1〜No. 5が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により何等制限されるものではない。尚、下記化合物No. 4において、n'は1〜10000の数を表す。

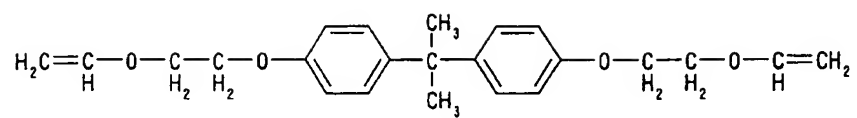
[0024] [化3]

化合物No. 1



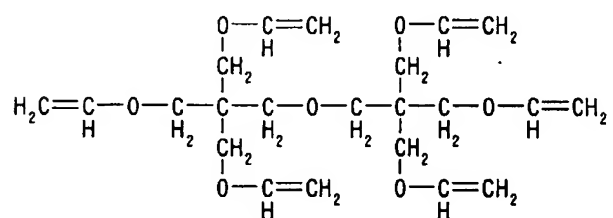
[0025] [化4]

化合物 No. 2



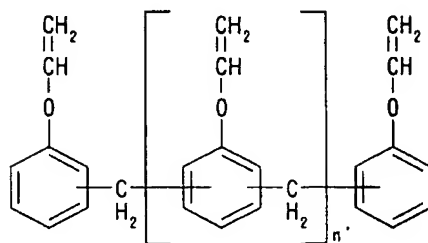
[0026] [化5]

化合物 No. 3



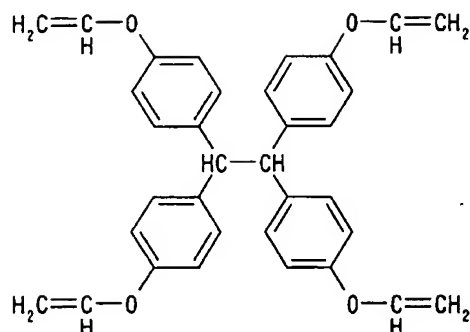
[0027] [化6]

化合物 No. 4



[0028] [化7]

化合物 No. 5

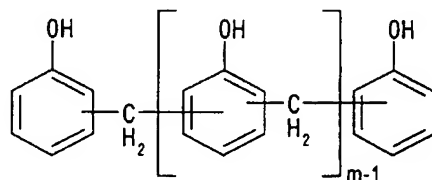


[0029] 本発明のビニルエーテル硬化性組成物に用いられる上記多価フェノール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン、1, 1, 3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンや、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール樹脂が挙げられる。これらの中でも、フェノール樹脂、特に上記一般式(I)で表されるフェノール樹脂が、得られる硬化物の機械強度に優れるので好ましい。

[0030] 上記多価フェノール化合物の具体例としては、下記化合物No. 6～No. 9が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により何等制限されるものではない。

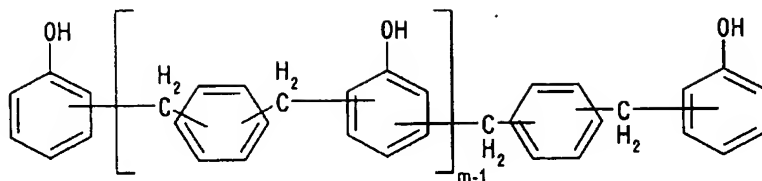
[0031] [化8]

化合物 No. 6



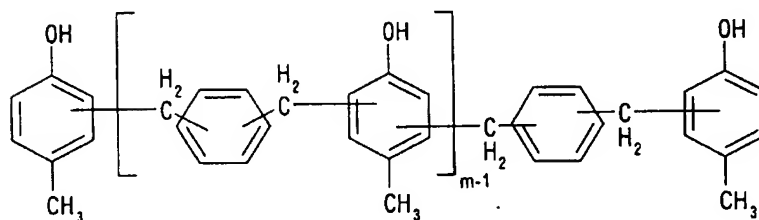
[0032] [化9]

化合物 No. 7



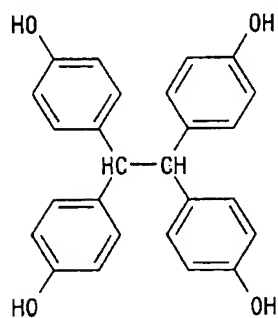
[0033] [化10]

化合物 No. 8



[0034] [化11]

化合物 No. 9



[0035] 本発明のビニルエーテル硬化性組成物において、上記多価フェノール化合物の配合量は、上記多価ビニルエーテル化合物100重量部に対して、好ましくは30～200重量部、さらに好ましくは50～150重量部である。

[0036] 本発明のビニルエーテル硬化性組成物には、必要に応じて、多価エポキシ化合物、エポキシ樹脂硬化剤、充填材、難燃剤等を配合することが好ましい。

[0037] 上記多価エポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合

物、脂肪族エポキシ化合物等が用いられる。上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ノボラック、テトラプロモビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等の多価フェノールのグリシジルエーテル化合物が挙げられる。上記脂環族エポキシ化合物としては、例えば、少なくとも1個以上の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、またはシクロヘキセンやシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。代表例としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。上記脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物としては、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペ



ンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、また、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのパリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルや、フェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキシドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

[0038] 上記エポキシ樹脂硬化剤としては、潜在性硬化剤、ポリアミン化合物、ポリフェノール化合物およびカチオン系光開始剤等が挙げられる。

[0039] 上記潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ヒドラジド、イミダゾール化合物、アミンアダクト、スルホニウム塩、オニウム塩、ケチミン、酸無水物、三級アミン等が挙げられる。これらの潜在性硬化剤は、一液型の硬化性組成物を与え、取り扱いが容易なので好ましい。

[0040] 上記酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物等が挙げられる。

[0041] 上記ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等の脂環族ポリアミン、m-キシレンジアミン等の芳香環を有する脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、2, 2-

ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

- [0042] 上記ポリフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*p*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、テルペンジフェノール、テルペンジカテコール、1, 1, 3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、ブチリデンビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。これらの中でも、フェノールノボラックは、得られる硬化物の電気特性及び機械強度が積層板に適しているのが好ましい。
- [0043] 上記カチオン系光開始剤は、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出させることが可能な化合物であり、特に好ましいものは、エネルギー線照射によってレイス酸を放出するオニウム塩である複塩またはその誘導体である。かかる化合物の代表的なものとしては、一般式 $[A]^{m+}[B]^{m-}$ で表される陽イオンと陰イオンとの塩が挙げられる。
- [0044] 陽イオン $[A]^{m+}$ はオニウムであるのが好ましく、その構造は、例えば一般式 $(R^1)_aQ^{m+}$ で表すことができる。
- [0045] ここで、 $R^1$ は炭素数が1-60であり、炭素原子以外の原子をいくつ含んでもよい有機の基である。 $a$ は1-5なる整数である。 $a$ 個の $R^1$ は各々独立で、同一でも異なってもよいが、少なくとも1つは、芳香環を有する上記の如き有機の基であることが好ましい。 $Q$ はS、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F及びN=Nからなる群から選ばれる原子あるいは原子団である。また、陽イオン $[A]^{m+}$ を表す上記一般式 $(R^1)_aQ^{m+}$ 中の $Q$ の原子価を $q$ としたとき、 $m=a-q$ なる関係が成り立つことが必要である(但し、N=Nは原子価0として扱う)。
- [0046] また、陰イオン $[B]^{m-}$ は、ハロゲン化物錯体であるのが好ましく、その構造は、例えば一般式 $[LX_b]^{m-}$ で表すことができる。
- [0047] ここで、 $L$ はハロゲン化物錯体の中心原子である金属または半金属(Metalloid)であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。 $X$ はハロゲン原子である。 $b$ は3-7なる整数である。また、陰イオン $[B]^{m-}$ を表す上

記一般式 $[LX_b]^m$ 中のLの原子価をpとしたとき、 $m=b-p$ なる関係が成り立つことが必要である。

- [0048] 上記一般式 $[LX_b]^m$ で表される陰イオンの具体例としては、テトラフルオロボレート( $BF_4^-$ )、ヘキサフルオロホスフェート( $PF_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモネート( $SbF_6^-$ )、ヘキサフルオロアルセネート( $AsF_6^-$ )、ヘキサクロロアンチモネート( $SbCl_6^-$ )等が挙げられる。
- [0049] また、陰イオン $[B]^m$ としては、一般式 $[LX_{b-1}(OH)]^m$ で表される構造のものも好ましい。L、X及びbは、上記一般式 $[LX_b]^m$ におけるものと同様である。また、これら他に、陰イオン $[B]^m$ としては、過塩素酸イオン( $ClO_4^-$ )、トリフルオロメチル亜硫酸イオン( $CF_3SO_3^-$ )、フルオロスルホン酸イオン( $FSO_3^-$ )、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン等が挙げられる。
- [0050] この様なオニウム塩の中でも、下記のイ)〜ハ)の芳香族オニウム塩を使用するのが特に有効である。これらの中から選択した1種を単独で、または2種以上を混合して使用することができる。
- [0051] イ)フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩
- [0052] ロ)ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩
- [0053] ハ)トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスル

フィドービスーヘキサフルオロホスフェート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジー(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジー(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩

- [0054] また、イ)ーハ)の他に好ましいものとしては、( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1, 2, 3, 4, 5, 6, - $\eta$ )-(1-メチルエチル)ベンゼン]-アイアン-ヘキサフルオロホスフェート等の鉄-アレーン錯体や、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトナトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウム等のアルミニウム錯体とトリフェニルシラノール等のシラノール類との混合物等も挙げられる。
- [0055] これらの中でも、実用面と光感度の観点から、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、鉄-アレーン錯体を用いることが好ましい。
- [0056] これらの光開始剤は、安息香酸系または第三級アミン系等の公知の光重合促進剤の1種または2種以上と組み合わせて用いても良い。上記光開始剤の配合量は、本発明のビニルエーテル硬化性組成物中、0.1-30重量%が好ましい。0.1重量%未満では添加効果が得られないことがあり、30重量%より多いと硬化物の機械強度が低下することがある。
- [0057] 上記光開始剤を用いる場合の重合に用いる光源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の公知の光源を用い、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等の活性エネルギー線の照射により上記光開始剤からルイス酸を放出することで、上記多価エポキシ化合物を硬化させる。上記光源としては、400nm以下の波長を有する光源が有効である。
- [0058] 前記多価ビニルエーテル化合物及び前記多価フェノール化合物からなる本発明のビニルエーテル硬化性組成物を硬化させる方法としては、従来公知のエポキシ樹脂等の硬化方法と同様に、熱により硬化させる方法を用いることができる。前記多価エポキシ化合物を併用した場合は、エポキシ樹脂の硬化技術として公知の、アミン系硬化剤や酸無水物系硬化剤等の硬化剤による硬化、硬化触媒を用いた自己重合による硬化、光開始剤による光硬化、硬化促進剤の併用による硬化速度の制御等ができる。

る。

- [0059] 前記多価エポキシ化合物の種類や使用量は、硬化物の用途により適宜選択されるが、前記多価フェノール化合物が前記多価ビニルエーテル化合物及び前記多価エポキシ化合物の両方の硬化剤として働くので、前記多価エポキシ化合物の使用量は、多価ビニルエーテル化合物を用いることによる誘電率が低いという特徴が得られる範囲で、前記多価ビニルエーテル化合物基準で5〜100重量%から選択するのが好ましく、10〜50重量%がより好ましく、10〜30重量%が最も好ましい。
- [0060] 前記エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、特に制限されるものではないが、通常は、前記多価エポキシ化合物の全エポキシモル数と前記エポキシ樹脂硬化剤の官能基数との比が0.9/1.0〜1.0/0.9となる量である。ただし、用いるエポキシ樹脂硬化剤が前記多価フェノール化合物とも反応して硬化物となる場合は、多価ビニルエーテル化合物100重量部に対して多価フェノール化合物30〜200重量部となる範囲で、多価ビニルエーテル化合物の一部をエポキシ樹脂硬化剤で代替してもよい。
- [0061] 本発明のビニルエーテル硬化性組成物に用いられる好ましい充填材としては、ガラス繊維、ホウ酸アルミニウムウイスキー、窒化ホウ素ウイスキー等の繊維状充填材や、シリカ、アルミナ等の球状充填材が挙げられる。該繊維状充填材は、長軸方向の長さやアスペクト比を用途に応じて適宜選択することが好ましく、該球状充填材は、真球状で粒径が小さいものが好ましい。
- [0062] 上記充填材の配合量は、前記多価ビニルエーテル化合物100重量部に対し、10〜3000重量部が好ましく、20〜200重量部がさらに好ましい。特に、充填材としてシリカを用いる場合、シリカの配合量は、前記多価ビニルエーテル化合物の配合量と前記多価フェノール化合物の配合量との合計100重量部に対し、10〜1000重量部が好ましく、20〜100重量部がさらに好ましい。
- [0063] 本発明のビニルエーテル硬化性組成物に用いられる難燃剤としては、特に制限されるものではないが、ハロゲン系、リン系、無機系等の難燃剤が挙げられ、これらの中でも、環境への負荷が小さいリン系難燃剤が好ましく、エポキシ化合物等との反応性を有する前記一般式(II)で表される化合物は、樹脂のガラス転移温度等の機械物性の低下が小さいので、特に好ましい。

- [0064] 上記難燃剤の配合量は、前記多価ビニルエーテル化合物100重量部に対し、10〜200重量部が好ましく、10〜100重量部がさらに好ましい。特に、難燃剤として上記リン系難燃剤を用いる場合、リン系難燃剤の配合量は、前記多価ビニルエーテル化合物の配合量と前記多価フェノール化合物の配合量との合計100重量部に対し、10〜50重量部が好ましく、10〜30重量部がさらに好ましい。
- [0065] 上記難燃剤は単独で用いてもよいが、2種以上の難燃剤を併用してもよく、ポリテトラフルオロエチレン、ポリシロキサン等のドリップ防止剤、アンチモン化合物、メラミン等の難燃助剤を併用してもよい。

### 実施例

- [0066] 以下に、実施例及び比較例により、本発明をより具体的に示す。ただし、本発明は以下の実施例等により何等制限されるものではない。
- [0067] [実施例1〜5及び比較例1]
- 表1記載の配合に従って硬化性組成物を作成し、該硬化性組成物を180℃で1時間、200℃で1時間、更に220℃で1時間保持することで硬化物を得た。得られた硬化物の性能(ガラス転移温度、比誘電率、誘電正接、吸水率及び難燃性)を各々下記測定方法により測定した。なお、難燃剤は最終的な硬化性組成物のリン含有量が1重量%になるように配合した。
- [0068] (測定方法)
- ・ガラス転移温度: 動的粘弾性法で測定した。
  - ・比誘電率および誘電正接: マテリアルアナライザーHP-4291B(アジレントテクノロジー製)で測定した。
  - ・吸水率: 室温で蒸留水に24時間浸漬し、浸漬後の重量増加率を吸水率とした。
  - ・難燃性: UL-94に基づき測定した。
- [0069] ガラス転移温度、比誘電率、誘電正接及び吸水率の測定結果を表1に示す。難燃性の測定結果は、全ての試験片でV-0であった。
- [0070] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
多価ビニルエーテル化合物						
化合物No. 1	100					
化合物No. 2		100				
化合物No. 3			100			
化合物No. 4				100		
化合物No. 5					100	
エポキシ化合物						
比較化合物 1* <sup>1</sup>						100
多価フェノール化合物						
フェノール 1* <sup>2</sup>	62.1	32.0	143	74.2		30.9
フェノール 2* <sup>3</sup>	62.1	32.0			126.7	30.9
無定形シリカ* <sup>4</sup>	12.4	9.1	13.5	9.7	12.6	9.0
球状シリカ* <sup>5</sup>	37.3	27.3	40.4	29.0	37.7	26.9
難燃剤* <sup>6</sup>	24.3	17.9	26.2	18.9	24.6	17.5
溶媒* <sup>7</sup>	100	100	100	200	200	100
硬化触媒* <sup>8</sup>	7.1	3.8	10.1	5.4	5.6	3.7
ガラス転移温度 (°C)	125	135	210	200	180	130
比誘電率 (2GHz)	2.9	3.0	2.8	2.9	2.8	3.5
誘電正接 (2GHz)	0.009	0.010	0.008	0.007	0.006	0.200
吸水率 (wt%)	0.25	0.20	0.30	0.20	0.15	1.50

\* 1 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル

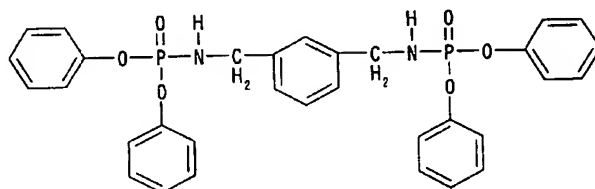
\* 2 : 住友ベークライト (株) 製 : PR-53194.

\* 3 : 三井化学 (株) 製 : ミレックス XLC-LL

\* 4 : 日本アエロジル (株) 製 : アエロジル 200

\* 5 : SO-E 5 : 株式会社アドマテックス

\* 6 :



\* 7 : エチレングリコールブチルエーテルアセテート

\* 8 : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

[0071] 多価ビニルエーテル化合物及び多価フェノール化合物からなるビニルエーテル硬化性組成物から得られる硬化物(実施例1-5)は、エポキシ樹脂硬化性組成物から得られる硬化物(比較例1)に比較して、比誘電率及び誘電正接が小さく且つ吸水率が低く、本発明のビニルエーテル硬化性組成物が積層板等の電子部品用途に適していることが明らかである。また、多価ビニルエーテル化合物として4価以上の多価ビニルエーテル化合物を用いた場合(実施例3-5)は、ガラス転移温度が高く、電気

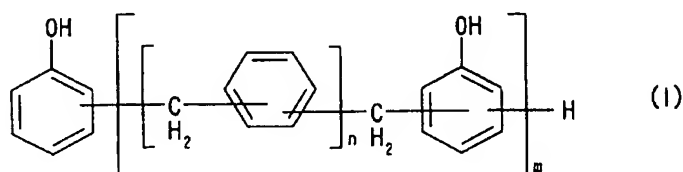
特性に加えて機械特性も一層優れた硬化物が得られる。



## 請求の範囲

- [1] 多価ビニルエーテル化合物及び多価フェノール化合物からなるビニルエーテル硬化性組成物。
- [2] 上記多価ビニルエーテル化合物100重量部及び上記多価フェノール化合物30〜200重量部に対し、充填材10〜3000重量部及び難燃剤10〜200重量部を配合してなる請求の範囲第1項記載のビニルエーテル硬化性組成物。
- [3] 上記多価ビニルエーテル化合物が、4価以上の多価ビニルエーテル化合物である請求の範囲第1項または第2項記載のビニルエーテル硬化性組成物。
- [4] 上記多価フェノール化合物が、下記一般式(I)で表されるフェノール樹脂である請求の範囲第1〜3項のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物。

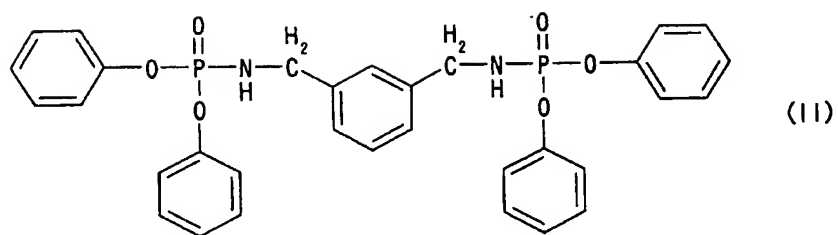
[化1]



(式中、nは0または1を、mは1〜10000の数を表す。)

- [5] 上記多価ビニルエーテル化合物の配合量と上記多価フェノール化合物の配合量との合計100重量部に対し、上記充填材としてシリカ10〜1000重量部を配合してなる請求の範囲第1〜4項のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物。
- [6] 上記多価ビニルエーテル化合物の配合量と上記多価フェノール化合物の配合量との合計100重量部に対し、上記難燃剤としてリン系難燃剤10〜50重量部を配合してなる請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物。
- [7] 上記リン系難燃剤が、下記一般式(II)で表される化合物である請求の範囲第6項記載のビニルエーテル硬化性組成物。

[化2]



- [8] 多価エポキシ化合物を配合してなる請求の範囲第1〜7項のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物。
- [9] 請求の範囲第1〜8項のいずれかに記載のビニルエーテル硬化性組成物を用いて形成されたプリプレグ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010095

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L65/00, C08G59/00, C08K5/5399

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L65/00, C08G59/00, C08K5/5399

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-171535 A (Nitto Denko Corp.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims; Par. Nos. [0006], [0010], [0013], [0073], [0074] & EP 1233446 A2 & EP 1364979 A1 & US 2002/0151106 A1 & US 2003/0219619 A1	1 2-9
X Y	JP 2002-241472 A (Nitto Denko Corp.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; Par. Nos. [0007] to [0009], [0017], [0018], [0039], [0040] & EP 1233446 A2 & US 2002/0151106 A1	1 2-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 October, 2004 (12.10.04)Date of mailing of the international search report  
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010095

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-82061 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; chemical formulas 21, 22, 24; table 1; Par. No. [0066] (Family: none)	2-9
Y	JP 2001-354836 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 December, 2001 (25.12.01), Claims; chemical formula 23; table 1; table 1, *4, *5; Par. No. [0092] (Family: none)	2-9
Y	JP 2003-26784 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	3
Y	JP 2002-72480 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 March, 2002 (12.03.02), Claims; Par. No. [0022] & US 2002/0045130 A1	3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C08L65/00、C08G59/00、C08K5/5399

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C08L65/00、C08G59/00、C08K5/5399

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-171535 A (日東電工株式会社) 2003.06.20、特許請求の範囲、【0006】、【0010】、【0013】、【0073】、【0074】	1
Y	& EP 1233446 A2 & EP 1364979 A1 & US 2002/0151106 A1 & US 2003/0219619 A1	2-9
X	JP 2002-241472 A (日東電工株式会社) 2002.08.28、特許請求の範囲、【0007】-【000	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.10.2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	9】、【0017】、【0018】、【0039】、【0040】 & EP 1233446 A2 & US 2002/0151106 A1	2-9
Y	JP 2003-82061 A (旭電化工業株式会社) 2003.03.19、特許請求の範囲、【化21】、【化22】、【化24】、【表1】、【0066】 (ファミリーなし)	2-9
Y	JP 2001-354836 A (旭電化工業株式会社) 2001.12.25、特許請求の範囲、【化23】、【表1】、 【表1】の*4、*5の項目、【0092】 (ファミリーなし)	2-9
Y	JP 2003-26784 A (横浜ゴム株式会社) 2003.01.29、特許請求の範囲、【0010】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2002-72480 A (東京応化工業株式会社) 2002.03.12、特許請求の範囲、【0022】 & US 2002/0045130 A1	3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**